

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077308

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

C08F 2/50
C08F 2/44
C09J 7/00
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J133/06
C09J143/02
// C08F220/06
C08F220/10
C08F220/10
C08F230/02

(21)Application number : 08-231854

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1996

(72)Inventor : TONO MASAKI
YAHARA KAZUYUKI
AZUMA KENICHI

(54) FLAME-RETARDANT PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND FLAME-RETARDANT TACKY TAPE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of providing a tape having high flame retardance, etc., by using a compound having elemental phosphorus in the molecule as a copolymer monomer component for an acrylic copolymer.

SOLUTION: This flame retardant composition contains 100 pts.wt. monomer mixture containing (A) 50-98wt.% one or more kinds of (meth)acrylic acid ester monomers selected from 1-12C alkyl group-containing (meth)acrylic acid esters, (B) 50-2wt.% one or more kinds of monomers selected from monomers having polar group and copolymerizable with the component A, (C) 3-20 pts.wt. compound copolymerizable with the components A and B and having phosphorus element in the molecule, (D) 0.01-5 pts.wt. photopolymerization initiator and (E) filler. The component E contains either one of (i) fibrous filler having 0.2-20 μ m average diameter and 5 μ m to 1mm average fiber length, (ii) porous fine particles having 0.5-150 μ m average particle diameter, (iii) non-polar resin fine particles having 5-150 μ m average particle diameter and (iv) organic fine particles having 5-100 μ m average particle diameter and $\geq 90^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-77308

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/50	MDH		C 0 8 F 2/50	MDH
	2/44	M C P		2/44 M C P
C 0 9 J 7/00	J H L		C 0 9 J 7/00	J H L
	7/02	J J U		7/02 J J U
		J J W		J J W

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-231854

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月2日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 戸野 正樹

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 矢原 和幸

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 東 賢一

兵庫県尼崎市潮江5-8-6 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性光重合性組成物及びこれを用いた難燃性粘着テープ

(57) 【要約】

【課題】 高い難燃性と、高い剪断強度及び高い剥離強度を有する粘着テープ並びにこれらを形成するために用いられる難燃性光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 炭素数1～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを主体とし、これと共重合可能な極性基を有するモノマー及び分子内にリン元素を有するモノマーからなる特定組成の光重合性モノマーに、光重合開始剤並びに特定サイズ及び特性の繊維質、非極性樹脂微粒子、有機及び無機微粒子、扁平状微粒子、特定屈折率を有する微粒子から選ばれた1種以上のフィラーを特定組成で含有してなる難燃性光重合性組成物及びこれを用いた難燃性粘着テープ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数1～12のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルから選択される1種以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマー（a）50～98重量%と、

極性基を有し、且つ、該（メタ）アクリル酸エステルモノマー（a）と共重合可能なモノマーから選択される1種以上のモノマー（b）50～2重量%を含有するモノマー混合物100重量部に対し、

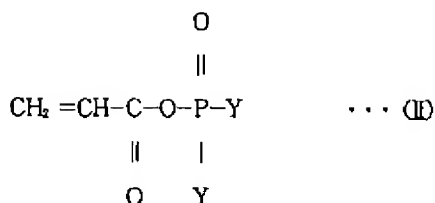
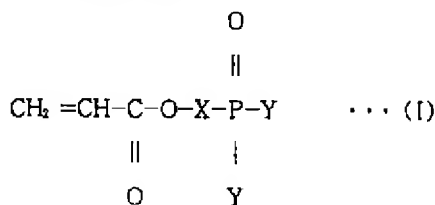
該（メタ）アクリル酸エステルモノマー（a）及び該モノマー（b）と共重合可能であり、且つ、分子内にリン元素を有する化合物（c）3～20重量部、

光重合開始剤（d）0.01～5重量部及び以下の（e1）～（e9）からなる群より選択される少なくとも一種のフィラーを含有する難燃性光重合性組成物：平均直径が0.2～20 μm であり、且つ、平均繊維長が5 μm ～1mmである繊維状フィラー（e1）；平均粒子径が0.5～150 μm である多孔質微粒子（e2）；平均粒子径が5～150 μm である非極性樹脂微粒子（e

3）；平均粒子径が5～100 μm であり、且つ、ガラス転移温度が90℃以上である有機微粒子（e4）；平均粒子径が1～50 μm であり、且つ、アスペクト比が20～40である扁平状微粒子（e5）；平均粒子径が1～150 μm であり、且つ、アルミノシリケート化合物を主成分とする微粒子（e6）；平均粒子径が10～150 μm であり、且つ、粒子表面が平滑であるシリカ系微粒子（e7）；平均粒子径が10～150 μm であり、且つ、粒子表面が疎水化処理されたシリカ系微粒子（e8）；及び平均粒子径が5～150 μm であり、且つ、屈折率が1.47～1.51である微粒子（e9）。

【請求項2】 請求項1記載の（メタ）アクリル酸エステルモノマー（a）及び該モノマー（b）と共重合可能であり、且つ、分子内にリン元素を有する化合物（c）が下記構造式（I）もしくは（II）で表される化合物である難燃性光重合性組成物。

【化1】



（式中、Xは、炭素数1～12のアルキレン、オキシアルキレン、炭素数6～18のアリーレン、オキシアリーレンを、Yは、炭素数1～8のアルキル、アルコキシ、炭素数6～18のアリール、アリーロキシまたはヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルアリール基を示す。）

【請求項3】 請求項1もしくは請求項2記載の難燃性光重合性組成物をシート状に塗工し、次いで該シート状の光重合性組成物に光を照射することによって得られる難燃性粘着テープ。

【請求項4】 請求項3記載の難燃性粘着テープの少なくとも一方の面に粘着剤層を積層してなる難燃性粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性光重合性組

成物及びこれを用いた難燃性粘着テープに関し、更に、優れた接着強度を有し、構造体等の接合作業を簡便に行うことができる難燃性粘着テープに関する。尚、本発明の難燃性粘着テープは、その使用目的に応じてサイズを適宜変更できるものであるので、広幅に形成された難燃性粘着シートを含むものとする。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリエチレン系発泡体、クロロプレン系発泡体、ウレタン系発泡体、アクリル系発泡体等を基材とし、その両面にアクリル系粘着剤層を設け

た所謂両面発泡体粘着テープが、無溶剤性であり、作業の安全性及び接着力発現の早さ等の高作業効率の点から、自動車産業、電気電子産業、建築材料等の多くの分野で接着剤に代わって接合作業に用いられている。

【0003】又、粘着テープの粘着物性を良好に保持したまま、難燃性等の各種機能を付与する試みもなされている。例えば、特開平8-53597号公報には、中空粒子を含有するアクリル系樹脂マトリックスからなる粘着シートが開示されており、所望の機能を付与した中空粒子を用いることによって、粘着テープの機能化を行う記載がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、難燃性を付与する場合には、難燃化した中空粒子を含有させるだけでは、十分な難燃効果が得られない。又、公知の難燃剤を単に添加する方法もかんがえられるが、公知のハロゲン系難燃剤を用いれば、使用後の廃棄物焼却処理時に環境上の問題を生じ、非ハロゲン系難燃剤を用いると、粘着物性との両立が困難である。即ち、非ハロゲン系難燃剤としては、トリクレジルホスフェート、トリス(β-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブロモプロピル)ホスフェート等が多用されているが、これらの難燃剤は、粘着テープ基材フィルムや粘着剤を構成する合成樹脂や弾性体の高分子物質に比して低分子に過ぎ、添加成形後、マイグレーション等による系外への移行が大きいため、難燃性を付与するために比較的多量の添加を必要とし、添加された基材フィルムや粘着剤の性能、就中、接着性能に悪影響を及ぼすばかりか、安定した長期の難燃性を保持せしめることが極めて難しいものであり、且つ、その発泡体基材の破壊強度が低い、剪断強度、剝離強度等の接着強度が、発泡体基材の凝集破壊強度で決定されてしまい、更に高い破壊強度、即ち、高い接着強度が得られないという問題点がある。

【0005】本発明の目的は、上記問題を解決し、高い難燃性と、高い剪断強度及び高い剝離強度を有する粘着テープ並びにこれらを形成するために用いられる難燃性光重合性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、透明性に優れた難燃性粘着テープを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討した結果、粘着テープを構成するアクリル系共重合体の共重合モノマー成分として、分子内にリン元素を有する化合物を用いることにより、アクリル系共重合体組成物の有する優れた接着強度を低下させることなく、長期に安定した難燃性を発現することを発見し、更に、特定のフィラーを配合した特定の光重合性組成物により、接着強度が向上することを知見し、本発明を完成するに至ったのである。

【課題を解決するための手段】

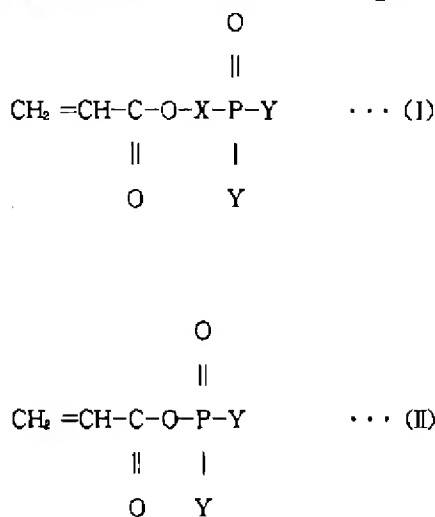
【0007】請求項1記載の発明は、炭素数1~12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルから選択される1種以上の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)50~98重量%と、極性基を有し、且つ、該(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能なモノマーから選択される1種以上のモノマー(b)50~2重量%を含有するモノマー混合物100重量部に対し、該(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及び該モノマー(b)と共重合可能であり、且つ、分子内にリン元素を有する化合物(c)3~20重量部、光重合開始剤(d)0.01~5重量部及び以下の(e1)~(e9)からなる群より選択される少なくとも一種のフィラーを含有するの難燃性光重合性組成物をその要旨とするものである。平均直径が0.2~20μmであり、且つ、平均繊維長が5μm~1mmである繊維状フィラー(e1)；平均粒子径が0.5~150μmである多孔質微粒子(e2)；平均粒子径が5~150μmである非極性樹脂微粒子(e3)；平均粒子径が5~100μmであり、且つ、ガラス転移温度が90℃以上である有機微粒子(e4)；平均粒子径が1~50μmであり、且つ、アスペクト比が20~40である扁平状微粒子(e5)；平均粒子径が1~150μmであり、且つ、アルミノシリケート化合物を主成分とする微粒子(e6)；平均粒子径が10~150μmであり、且つ、粒子表面が平滑であるシリカ系微粒子(e7)；平均粒子径が10~150μmであり、且つ、粒子表面が疎水化処理されたシリカ系微粒子(e8)；及び平均粒子径が5~150μmであり、且つ、屈折率が1.47~1.51である微粒子(e9)。

【0008】上記難燃性光重合性組成物の主成分として用いられる(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)としては、炭素数1~12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、好ましくは炭素数4~12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、具体的には、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらは、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。得られる難燃性光重合性組成物の粘着性と凝集性とのバランス等から、通常ホモポリマーのガラス転移温度(Tg)が-50℃以下の(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、これにメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等の低級アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを組み合わせ用いられる。

【0009】上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)は、モノマー混合物中に、50~98重量%、好

ましくは70～90重量%の範囲で含有される。モノマー混合物中の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)の含有量が50重量%未満の場合には、得られるアクリル系共重合体の凝集力が高くなり過ぎ、これを用いて得られる難燃性粘着テープの接着強度が不十分となり、98重量%を超える場合には、得られるアクリル系共重合体の凝集力が低くなり過ぎ、これを用いて得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。

【0010】上記モノマー(b)は、極性基を有し、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)と共重合可能である。このようなモノマー(b)としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノマー又はその無水物；(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の窒素含有モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有モノマー等が



(式中、Xは、炭素数1～12のアリレン、オキシアリレン、炭素数6～18のアリーレン、オキシアリーレンを、Yは、炭素数1～8のアルキル、アルコキシ、炭素数6～18のアリール、アリーロキシまたはヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシルアリール基を示す。)

【0014】上記化合物(c)の具体例として、アクリロイロキシホスフェート、アクリロイロキシ(ジメチル)ホスフェート、アクリロイロキシ(ジエチル)ホスフェート、アクリロイロキシ(ジフェニル)ホスフェート、アクリロイロキシメチルホスフェート、アクリロイロキシメチル(ジメチル)ホスフェート、アクリロイロキシメチル(ジエチル)ホスフェート、アクリロイロキシエチルホスフェート、アクリロイロキシエチル(ジメ

好適に使用される。

【0011】上記モノマー(b)は、モノマー混合物中に、2～50重量%、好ましくは10～30重量%の範囲の割合で含有される。モノマー混合物中のモノマー(b)の含有量が2重量%未満の場合には、得られるアクリル系共重合体の凝集力が高くなり過ぎ、得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となり、50重量%を超える場合、得られるアクリル系共重合体の凝集力が低くなり過ぎ、難燃性粘着テープの接着強度が不十分となる。

【0012】又、上記分子内にリン元素を有する化合物(c)は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及び上記モノマー(b)と共重合可能である。このような化合物(c)としては、分子内にリン元素を有し、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)と共重合可能である化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、下記構造式(I)もしくは(II)で表される化合物が好適に用いられる。

【0013】

【化2】

チル)ホスフェート、アクリロイロキシエチル(ジエチル)ホスフェート、アクリロイロキシヘキシルホスフェート、アクリロイロキシオクチルホスフェート、アクリロイロキシフェニルホスフェート等が挙げられる。

【0015】請求項2記載の発明は、請求項1記載の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)と共重合可能であり、且つ、分子内にリン元素を有する化合物が上記構造式(I)もしくは(II)で

表される化合物である難燃性光重合性組成物をその要旨とするものである。

【0016】上記化合物(c)は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対し、3～20重量部の範囲内で含有される。上記含有量が3重量部未満の場合、得られるアクリル系共重合体の難燃性が必要性能を満たさず、且つ、凝集力及び耐クリープ性も十分に与えられない。又、20重量部を超えると、凝集力が高過ぎ、且つ、剥離強度が低下する。

【0017】上記光重合開始剤(d)としては、特に限定されるものではないが、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(チバガイギー社製、商品名「イルガキュア2959」)等のケトン系； α -ヒドロキシ- α 、 α' -ジメチルアセトフェノン(チバガイギー社製、商品名「ダロキュア1173」)、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバガイギー社製、商品名「イルガキュア651」)、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン(チバガイギー社製、商品名「イルガキュア184」)等のアセトフェノン系；ベンジルジメチルケタール等のケタール系；その他、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィノキンド、アシルホスフォナート等を挙げることができる。

【0018】上記光重合開始剤(d)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対し、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部である。光重合開始剤(d)の含有量が、0.01重量部未満の場合、重合反応が進行しにくい、十分な転化率が得られず、5重量部を超える場合、ラジカル発生量が多くなり過ぎ、低分子量の共重合体しか得られない。

【0019】本発明に用いられるフィラーとしては、上記のように繊維状フィラー(e1)、多孔質微粒子(e2)、非極性樹脂微粒子(e3)、有機微粒子(e4)、偏平状微粒子(e5)、微粒子(e6)、シリカ系微粒子(e7)、シリカ系微粒子(e8)および微粒子(e9)が挙げられる。

【0020】上記繊維状フィラー(e1)としては、ガラス繊維、セピオライト系繊維、クリソタイル系繊維、ウオラストナイト、PMF(Processed Mineral Fiber)、ゾノトライト、チタン酸カリ等が挙げられるが、安全環境上の問題から、クリソタイル等のアスベスト系繊維は避けるべきである。本発明の難燃性光重合性組成物には、上記繊維状フィラーのうち、平均直径が0.2～20 μ mであり、且つ、平均繊維長が5 μ m～1mmのフィラーが用いられる。上記繊維状フィラーの平均直径が0.2 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となり、20

μ mを超える場合、平滑な表面を有する難燃性粘着テープが得られない。繊維状フィラーの平均繊維長が5 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となり、1mmを超える場合、平滑な表面を有する難燃性粘着性テープが得られない。

【0021】上記繊維状フィラー(e1)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対し、0.5～20重量部であることが好ましく、更に好ましくは2～15重量部である。繊維状フィラー(e1)の含有量が、モノマー混合物100重量部に対して0.5重量部未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となり、20重量部を超える場合、得られる難燃性光重合性組成物の粘度が著しく高くなり、平滑な表面を有する難燃性粘着テープが得られない。

【0022】上記多孔質微粒子(e2)としては、ケイソウ土等の天然無機微粒子、シリカゲル等の合成無機微粒子、多孔質処理をした有機微粒子等がある。本発明の難燃性光重合性組成物には、上記多孔質微粒子のうち、平均粒子径が0.5～150 μ mの微粒子が用いられる。上記多孔質微粒子の平均粒子径が0.5 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、150 μ mを超える場合には、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。

【0023】上記多孔質微粒子(e2)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対し、0.5～20重量部であることが好ましく、更に好ましくは2～15重量部である。多孔質微粒子(e2)の含有量が、モノマー混合物100重量部に対して0.5重量部未満の場合、得られる難燃性粘着テープの接着強度が不十分となり、20重量部を超える場合、得られる難燃性光重合性組成物の粘度が著しく高くなり、平滑な表面を有する難燃性粘着テープが得られない。

【0024】上記非極性樹脂微粒子(e3)としては、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)などのポリエチレン微粒子；ポリプロピレン微粒子；ジメチルシリコン等のシリコン微粒子等が挙げられる。本発明の難燃性光重合性組成物には、上記非極性樹脂微粒子のうち、平均粒子径が5～150 μ mの微粒子が用いられる。上記非極性樹脂微粒子の平均粒子径が5 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、150 μ mを超える場合には、得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。

【0025】上記非極性樹脂微粒子(e3)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対して8～70重量部であることが好ましく、更に好ましくは10～60重量部である。非極性樹脂微粒子(e3)の含有量

が、モノマー混合物100重量部に対して8重量部未満の場合、得られる難燃性粘着テープの接着強度が不十分となり、70重量部を超える場合、得られる難燃性光重合性組成物の光透過率が低くなり、重合反応速度が著しく低下する。

【0026】上記有機微粒子(e4)としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンなど、又はこれらを主成分とする共重合体が挙げられ、その共重合体は架橋されていることが好ましい。上記有機微粒子は又、フェノール樹脂、グアナミン樹脂等の熱硬化性樹脂であってもよい。本発明の難燃性光重合性組成物には、上記有機微粒子のうち、平均粒子径が5~100 μ mであり、且つ、ガラス転移温度が90℃以上である微粒子が用いられる。上記有機微粒子の平均粒子径が5 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、100 μ mを超える場合、得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。又、上記有機微粒子のガラス転移温度が90℃未満の場合には、得られる難燃性粘着テープの高温での接着強度が不十分となる。

【0027】上記有機微粒子(e4)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対して5~50重量部であることが好ましく、更に好ましくは10~40重量部である。有機微粒子(e4)の含有量が、モノマー混合物100重量部に対して5重量部未満の場合、得られる難燃性粘着性テープの接着強度が不十分となり、50重量部を超える場合、得られる難燃性光重合性組成物の粘度が著しく高くなり、平滑な表面を有する難燃性粘着テープを得ることができない。

【0028】上記偏平状微粒子(e5)としては、例えば、微粉カリ・フッ素雲母、微粉ナトリウム・フッ素雲母等の合成雲母等が挙げられる。マスコバイト、フロゴバイトのようなケイ酸アルミニウム系化合物であって、通常マイカと呼ばれる化合物を用いることもできるが、マイカは着色の度合いが強く、光の透過を阻害するため、光照射により重合を行う場合には好ましくない。即ち、本発明においては、光透過性の高い合成雲母を用いることが好ましい。本発明の難燃性光重合性組成物には、上記偏平状微粒子のうち、平均粒子径が1~50 μ mであり、且つ、アスペクト比が20~40である微粒子が用いられる。上記偏平状微粒子の平均粒子径が1 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、50 μ mを超える場合には、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。上記偏平状微粒子のアスペクト比が20未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となり、40を超える場合、平滑な表面を有する難燃性粘着テープを得ることができない。

【0029】上記偏平状微粒子(e5)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対して1~20重量

部であることが好ましく、更に好ましくは3~15重量部である。上記偏平状微粒子(e5)の含有量が、モノマー混合物100重量部に対して1重量部未満の場合、得られる難燃性粘着テープの接着強度が不十分となり、20重量部を超える場合、得られる難燃性光重合性組成物の粘度が著しく高くなり、平滑な表面を有する難燃性粘着テープを得ることができない。

【0030】上記アルミノシリケート化合物を主成分とする微粒子(e6)としては、例えば、アルミナとケイ酸塩とから合成されるものや、発電所などから排出されるフライアッシュ等がある。上記微粒子(e6)は中空微粒子であってもよく、このような中空微粒子としては、シラスバルーン、フラシアッシュバルーン等がある。シラスバルーンは、九州に大量に存在するシラス土壌(火山灰)を焼成発泡させたものであり、市販品としては、イチジ化成社製のウインライト(商品名)、昭和化学工業社製のスーパーバルーン(商品名)等がある。フライアッシュバルーンは、主に発電所から排出される軽質灰であり、市販品としては、英国フィライト社製のフィライト(商品名)、小野田セメント社製のマイクロセルズ(商品名)、PQコーポレーション製のエクステンドスフェア(商品名)等がある。

【0031】本発明の難燃性光重合性組成物には、上記微粒子(e6)のうち平均粒子径が1~150 μ mである微粒子が用いられる。上記微粒子(e6)の平均粒子径が1 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、150 μ mを超える場合、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。

【0032】上記微粒子(e6)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対して1~40重量部であることが好ましく、更に好ましくは3~30重量部である。上記微粒子(e6)の含有量が、モノマー混合物100重量部に対して1重量部未満の場合、得られる難燃性粘着テープの接着強度が不十分となり、40重量部を超える場合、得られる難燃性光重合性組成物の光透過率が低くなり、重合反応が著しく遅くなる。

【0033】上記シリカ系微粒子(e7)としては、アルカリガラス、ホウケイ酸系ガラスのようにSiO₂を約50~約70重量%含有するガラス類; SiO₂を98重量%以上含有するシリカ類; Al₂O₃とSiO₂とを主成分とするアルミノシリケート類などを原料とする微粒子及びそれらの微粒子の表面に疎水化処理を施した微粒子が挙げられる。本発明の難燃性光重合性組成物には、上記微粒子のうち、平均粒子径が10~150 μ mであり、且つ、表面が平滑である微粒子が用いられる。上記微粒子の10 μ m未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、150 μ mを超える場合、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。又、該シリカ系微粒子の表面が平滑であることによ

り、難燃性光重合性組成物中に含まれるシリカ系微粒子とモノマー混合物との接触面積が小さくなり、難燃性光重合性組成物の粘度が上昇しにくい。そのため難燃性粘着テープを製造する際の難燃性光重合性組成物の塗工を容易に行うことができる。

【0034】上記シリカ系微粒子(e7)の含有量は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対して50~175重量部であることが好ましく、更に好ましくは70~150重量部である。上記シリカ系微粒子(e7)の含有量が、50重量部未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、175重量部を超える場合、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。

【0035】上記粒子表面が疎水化処理されたシリカ系微粒子(e8)としては、アルカリガラス、ホウケイ酸系ガラス等のガラス類； SiO_2 を98重量%以上含有するような石英、シリカゲル等；ガラスパール；シラスパール等がある。疎水化処理を行うには、ポリジメチルシロキサン、トリメトキシオクチルシラン、ヘキサメチルシラザン、トリメトキシステアシルシラン等のシランカップリング剤を用いることが好ましい。このように微粒子表面を疎水化処理することにより、この微粒子(e8)と微粒子を取り巻くアクリル系共重合体との界面接着力が向上するため、該難燃性光重合性組成物を用いて得られる難燃性粘着テープは、接着強度に優れている。

【0036】本発明の難燃性光重合性組成物には、上記微粒子のうち、平均粒子径が10~150 μm である微粒子が用いられる。上記微粒子の10 μm 未満の場合、得られる難燃性粘着性テープの剥離強度が不十分となり、150 μm を超える場合、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。

【0037】上記シリカ系微粒子(e8)は、得られる難燃性光重合性組成物の全体積中の15~50体積%を占める割合となるように含有されることが好ましい。上記シリカ系微粒子(e8)の含有量が、得られる難燃性光重合性組成物の全体積中の10体積%を占める割合未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、50体積%を占める割合を超える場合には、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。微粒子(e8)のうち、中空構造を有しない微粒子の比重は約2.1である。微粒子(e8)として中空微粒子を用いる場合、比重が0.15~1.1の微粒子が好適に使用される。従って、上記シリカ系微粒子(e8)の含有量を重量部に換算すると、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対して2~175重量部であることが好ましく、更に好ましくは3~150重量部である。

【0038】上記微粒子(e9)としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチル

メタクリレート、ウレタンエラストマー等の有機微粒子；シリカ微粒子等が挙げられる。有機微粒子を用いる場合、耐熱性を向上させるために、有機微粒子を構成するポリマーは架橋されていることが好ましい。本発明の難燃性光重合性組成物には、上記微粒子のうち、平均粒子径が5~150 μm であり、且つ、屈折率が1.47~1.51である微粒子が用いられる。上記微粒子の平均粒子径が5 μm 未満の場合、得られる難燃性粘着テープの剥離強度が不十分となり、150 μm を超える場合、難燃性粘着テープの剪断強度が不十分となる。上記微粒子の屈折率が1.47~1.51の範囲外の場合、この微粒子(e9)を含有する難燃性光重合性組成物を用いて得られる難燃性粘着テープの透明性が不十分となる。上記微粒子(e9)が中空微粒子であることは好ましくない。何故ならば、中空微粒子の殻の屈折率が1.47~1.51の範囲内であっても、該殻と内部との界面で反射してしまい、透明性が失われるためである。

【0039】上記微粒子(e9)は、得られる難燃性光重合性組成物の全体積中の15~50体積%を占める割合となるように含有されることが好ましく、更に好ましくは20~40体積%を占める割合となるように含有される。上記微粒子(e9)の含有量が、得られる難燃性光重合性組成物の全体積中の15体積%を占める割合未満の場合、得られる難燃性粘着テープの接着強度が不十分となり、50体積%を占める割合を超える場合、難燃性粘着テープの透明性が不十分となる。

【0040】本発明の難燃性光重合性組成物は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)、モノマー(b)、分子内にリン元素を有する化合物(c)、光重合開始剤(d)、および上記フィラー(e1)~(e9)のいずれか一種を、常法に従って、均一に攪拌しながら混合することにより得ることができる。

【0041】本発明の難燃性光重合性組成物には、耐熱性を向上するために、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、イソボルニル(メタ)アクリレート等の0℃以上のT_gを有するモノマーを必要に応じて配合してもよい。本発明の難燃性光重合性組成物には又、粘着付与樹脂(TF)を配合することもできる。好適なTFとしては、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、C5およびC9系石油樹脂、クマロン樹脂等、及びこれらの水添物などが挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。ただし、上記0℃以上のT_gを有するモノマー及び/又は上記TFを難燃性光重合性組成物に配合して重合する場合、重合速度が低下したり、分子量が低下したりする場合があるので、このような場合には、連鎖移動剤や上記分子内にリン元素を有する化合物(c)の配合量を適宜調整することが好ましい。

【0042】上記連鎖移動剤は、共重合体の分子量を調節するために用いられ、例えば、n-ドデシルメルカプ

タン、モードデシルメルカプタン等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)の混合物100重量部に対し、0.01~0.1重量部の範囲で用いられる。

【0043】本発明の難燃性粘着テープを製造するには、まず、得られる難燃性粘着テープの表面が平滑になるように、配合されているフィラーが均一に分散されるように難燃性光重合組成物を十分に攪拌増粘し、チキソ性を付与する。この難燃性光重合性組成物を離型処理した紙又はポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に所定の厚さになるように塗工し、次いでその塗工面を光照射することにより難燃性粘着テープを得ることができる。

【0044】上記難燃性粘着テープは、50 μ m~5mmの範囲の厚みに形成することができる。厚みが100 μ m以下の粘着テープを製造する場合、粘度が1000cps程度であり、チキソトロピー性を示すチキソトロピックインデックス(TI)値が1.5程度の難燃性光重合性組成物を用いて塗工することができるが、厚さが100 μ mを超える粘着テープを製造する場合には、上記難燃性光重合性組成物を更に高粘度にすることが好ましい。

【0045】難燃性光重合性組成物を高粘度にする手段としては、アクリルゴム、ニトリルゴム、スチレン-イソプレン-スチレンブロック(SIS)等のジブロック又はトリブロックゴム等のエラストマー；ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PSt)等の熱可塑性プラスチック等を溶解してもよいし、平均粒子径が5 μ m以下のシリカ粒子、アルミナ粒子等を上記難燃性光重合性組成物に混合してもよい。上記添加物のうち無機物を添加する場合、より早く一次粒子まで分散することができるという点から、表面が疎水化処理を施されている粒子を用いることが好ましい。高粘度にするための他の方法として、上記のような添加物を加えず、上記難燃性光重合性組成物の一部を予め部分重合する方法がある。この部分重合は、分子内にリン元素を有する化合物(c)を添加する以前に行い、マイクロゲル生成を防ぐべきである。部分的にマイクロゲルが生成した場合には、塗工時に、スジ等の発生の原因となる。部分重合されるモノマーは、全モノマーの1.5重量%~60重量%にすべきである。部分重合されるモノマーが1.5重量%未満の場合、必要な粘度を得ることができず、60重量%を超える場合、得られる難燃性光重合性組成物の粘度が高くなり過ぎて塗工できなくなる。

【0046】上記のようにして基材上に塗工した難燃性光重合性組成物に光を照射するには、以下に示す条件を用いて行われる。

【0047】光照射には、光波長400nm以下に発光分布を有するランプ類が用いられる。このようなランプ

類としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウエーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。この中でも、ケミカルランプは、開始剤の活性波長領域の光を効率よく発光し、開始剤以外の組成物はこの波長領域の光をあまり吸収しないため、難燃性光重合性組成物の内部まで光が透過し、高厚膜のシートを製造するのに好ましい。上記ランプの光照射強度は、得られるポリマーの重合度を左右する因子であり、目的製品の性能毎に適宜制御される。例えば、通常用いられるアセトフェノン基を有する開裂型の開始剤を配合した場合には、その開始剤の光分解に有効な波長領域(開始剤によって異なるが、通常、365nm~420nmの光が用いられる)の光が照射され、その光照射強度は、0.1~100mW/cm²の範囲であることが好ましい。

【0048】本発明における光重合は、空気中の酸素および難燃性光重合性組成物に溶解している酸素によって反応が阻害される。このため、光照射は、酸素の阻害されないような手法を用いて実施されなければならない。このような手法としては、表面を離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)やテフロン等のフィルムで、塗工された難燃性光重合性組成物を覆い、このフィルムを介して該難燃性光重合性組成物へ光を照射する方法がある。或いは、窒素ガス、炭酸ガス等のような不活性なガスで酸素を置換したイナートゾーンの中で光透過性の窓を介して外部より光照射して反応させる方法もある。イナートゾーンの中で反応させる方法において、該難燃性光重合性組成物の重合転化率を99.7%以上とするためには、この照射雰囲気中の酸素濃度は5000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは300ppm以下である。

【0049】急速に光重合反応が進行する場合には、重合熱により、塗工される離型処理フィルムや、カバー用離型処理フィルムが加熱伸縮され、得られる難燃性粘着テープにスジなどが発生する場合がある。このようなスジの発生は、光カットフィルターによりランプからの輻射熱を抑制したり、照射面の反対側の背面を冷却板と接触させることにより冷却することで防ぐことができる。

【0050】本発明の難燃性粘着テープは、上記のように本発明の難燃性光重合性組成物を光重合により硬化させることにより得られる。この光重合によって得られる架橋体のガラス転移温度(Tg)が50℃以下である場合には、この架橋体からなる難燃性粘着テープは、接合作業時にドライヤー等で僅かに加熱するだけで接着力を発現する感熱型の難燃性粘着テープとなる。光重合によって得られる架橋体のTgが20℃以下である場合には、常温で粘着性のある難燃性粘着テープが得られる。雰囲気温度が0℃以下となるような冬場の現場作業性を重視する場合には、Tgを5℃以下となるように設定す

べきである。上記難燃性粘着テープの接着強度は、重合によって得られる架橋体のT_gによらず、本発明のようにフィラーを配合することにより向上することができる。

【0051】本発明の難燃性粘着テープは、又、上記自粘性の難燃性粘着テープの片面又は両面に、更に粘着剤層を積層することにより作成することができる。新たに積層される粘着剤層を構成する粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系等の粘着剤を使用することができ、それらの粘着剤は溶剤型、水分散型、ホットメルト型のいずれのタイプであってかまわない。表面に光重合性組成物を塗布して光照射を行うことにより積層してもよい(以下、光重合型という)。用いる粘着剤が、ホットメルト型又は光重合型の場合、基材となる上記難燃性粘着テープ上に直接塗工し、積層することができる。用いる粘着剤が、溶剤型または水分散型の場合には、離型処理を施したフィルム上に該粘着剤を塗工し、乾燥して粘着剤層を形成し、その後、基材となる上記難燃性粘着テープ上に、該粘着剤層を転写積層する方法が用いられる。基材となる上記難燃性粘着テープ上に直接、溶剤型または水分散型の粘着剤を塗工すると、溶剤や水分が上記難燃性粘着テープ中に拡散し、それを乾燥するために長時間を要する場合がある。

【0052】上記粘着剤の組成および配合は、被着体に応じて変更するべきである。例えば、被着体がポリエチレンや、ポリプロピレンのようなポリオレフィン系の場合には、粘着付与樹脂を20～35重量%配合したアクリル系粘着剤又は天然ゴム系粘着剤を用いることが好ましい。被着体が軟質塩化ビニル樹脂の場合には、極性成分として、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン等を含み、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を含有しないアクリル系粘着剤組成物を使用すると、耐熱性に優れた粘着テープを得ることができる。

【0053】難燃性粘着テープの製造に用いられる難燃性光重合性組成物に、各種フィラーを配合することにより、得られる難燃性粘着テープの物性が向上する。例えば、繊維状フィラー(e1)、非極性樹脂微粒子(e3)、有機微粒子(e4)、扁平状微粒子(e5)、シリカ系微粒子(e7)及び微粒子(e9)を配合することにより、得られる難燃性粘着テープの接着強度が向上する。接着強度が向上する理由は必ずしも明らかではないが、特定組成のアクリル系架橋体中に、特定の微粒子を配合することにより弾性率が上昇し、剪断強度が向上することが推定される。

【0054】本発明の難燃性光重合性組成物は、叙上の如く構成されており、特に分子内にリン元素を有する化合物(c)が(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)及びモノマー(b)と共重合され、主材となるアクリル系共重合体を構成しているため、僅かな量の分子

内にリン元素を有する化合物(c)の共重合によって高い難燃性が長期間安定して保持され、これらを用いて得られる請求項3及び請求項4記載の発明の難燃性粘着テープは、いずれも高い難燃性を示し、且つ、該難燃性粘着テープの製造に用いられる難燃性光重合性組成物に、繊維状フィラー(e1)；多孔質表面を有する微粒子(例えば、多孔質粒子(e2))；シラノール基などの極性基を表面に有する微粒子(例えば、アルミノシリケート化合物を主成分とする微粒子(e6))；又は、表面が疎水化処理された微粒子(例えば、シリカ系微粒子(e8))をフィラーとして配合する場合には、フィラーの体積当たりの表面積が比較的大きく、接着面積が増大するため、より少量のフィラーで接着強度の優れた難燃性粘着テープを得ることができると考えられる。

【0055】微粒子(e9)を配合する難燃性光重合性組成物を用いて製造された難燃性粘着テープを基材とし、これに、アクリル系粘着剤層を積層して難燃性粘着テープを製造した場合、この微粒子(e9)の屈折率(1.47～1.51の範囲)が、アクリル系粘着剤の屈折率に近いため、得られる難燃性粘着テープは透明性に優れている。

【0056】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を用いて本発明を詳しく説明する。

【0057】(実施例1)冷却管、温度計及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート900g、アクリル酸100g、イルガキュア184(チバガイギー社製、商品名)0.3g及びセピオライト系繊維(水沢化学工業社製、商品名「エードプラスSP」、平均直径:0.2μm、平均繊維長:7.5μm)100gを仕込み、均一に分散するまで、攪拌混合した後、窒素ガスパージにより、溶存酸素を除去した。次いで、上記組成物にブラックライトランプを用いて紫外線を照射したところ、組成物の温度が上昇すると同時に粘度が高くなった。組成物の温度が5℃上昇したところで、光照射を止めた(この組成物を部分光重合増粘組成物という)。得られた部分光重合増粘組成物の転化率は4.1%、粘度は2300cpsであった。

【0058】更にこの部分光重合増粘組成物にアクリロイロキシホスフェート(共栄化学社製、商品名「ライトエステルPA」)180gを配合し、図1に示すように、離型処理した38μmの厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)1上に、重合終了時の厚みが1.0±0.1mmとなるようにこの組成物を塗工し、更に同じPETフィルム1'を用いて、その離型処理面が塗工面に接するように塗工面をカバーした。

【0059】次いで、ケミカルランプを用いてこのカバーに用いたPETフィルム1'上の照射強度が2mW/cm²となるようにランプ高さを調整し、8分間照射し

て難燃性粘着シート2aを得た。得られた難燃性粘着シート2aの残存モノマーは0.1%、ゲル分率は86%であった。

【0060】(実施例2) イソノニルアクリレート950g、アクリル酸10g、N-ビニルピロリドン40g及び親水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「アエロジル200」)40gをデイスパーで4時間にわたって1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液体を得た。これに、「イルガキュア184」0.3g及び「ライトエステルPA」を120g加え、均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスをパージし、溶存する酸素を除去した。以下の工程は実施例1と同様にして厚さ1mmの難燃性粘着シートを得た。

【0061】(実施例3) 2-エチルヘキシルアクリレート700g、イソオクチルアクリレート200g、アクリル酸100g及び疎水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「アエロジルR976」)70gを、デイスパーで1000rpmで30分間攪拌混合し、粘稠な液体を得た。これに表面を疎水化処理したガラス繊維(フィラーとして用いた)(旭ファイバーグラス社製、商品名「ミルドファイバーT10」、平均直径:13 μ m、平均繊維長:200 μ m)100g、「ライトエステルPA」80g及び「イルガキュア651」(チバガイギー社製、商品名)0.3gを加え、均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスをパージし、溶存する酸素を除去した。以下の工程は実施例1と同様にして厚み約1mmの難燃性粘着シートを得た。

【0062】(実施例4) セピオライト系繊維100gの代わりに、平均粒子径75 μ mの多孔質シリカゲル(水沢化学工業社製、商品名「シルビードD-MS1000」)100gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例1と同様にして部分光重合増粘組成物を得た。得られた部分光重合増粘組成物の転化率は4.1%、粘度は2300cpsであった。以下の工程は実施例1と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートの残存モノマーは0.1%未満であり、ゲル分率は85%であった。

【0063】(実施例5) 疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径25 μ mの中空多孔質シリカ微粒子(鈴木油脂工業社製、商品名「ゴッドボールB-25C」)50gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例3と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0064】(実施例6) 疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径が0.7 μ mの沈降性シリカ(水沢化学工業社製、商品名「ミズカシルP-527U」)100gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例3と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得

た。

【0065】(実施例7) セピオライト系繊維100gの代わりに、低密度ポリエチレン微粒子(住友精化社製、商品名「フローセンUF4」、平均粒子径:25 μ m)600gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例1と同様にして部分光重合増粘組成物を得た。得られた部分光重合増粘組成物の転化率は4.1%、粘度は2300cpsであった。以下の工程は実施例1と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートの残存モノマーは0.1%、ゲル分率は80%であった。

【0066】(実施例8) 疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、シリコーン微粒子(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名「トレフィルE-600」、平均粒子径:5 μ m)200gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例3と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0067】(実施例9) 疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、高密度ポリエチレン微粒子(三井石油化学社製、商品名「ミペロンXM-220」、平均粒子径:20 μ m)500gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例3と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0068】(実施例10) セピオライト系繊維100gの代わりに、平均粒子径40 μ mのポリメチルメタクリレート(PMMA)架橋体微粒子(積水化成工業社製、商品名「テクポリマーMBX-40」)500gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例1と同様にして部分光重合増粘組成物を得た。得られた組成物の転化率は4.8%、粘度は2500cpsであった。以下の工程は実施例1と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートの残存モノマーは0.1%未満であり、ゲル分率は85%であった。

【0069】(実施例11) ガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径20 μ mのポリスチレン架橋体微粒子(積水化成工業社製、商品名「テクポリマーSBX-20」)200gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例2と同様にして光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例2と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0070】(実施例12) セピオライト系繊維100gの代わりに、平均粒子径3 μ mの雲母(コアブケミカル社製、商品名「合成雲母MK-100」、アスペクト比:30)50gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例1と同様にして部分光重合増粘組成物を得た。得られた難燃性粘着シートの残存モノマーは0.1%未満であり、ゲル分率は83%であった。

【0071】(実施例13) セピオライト系繊維100

gの代わりに、平均粒子径 $45\mu\text{m}$ であり、且つ、 SiO_2 約60重量%および Al_2O_3 約38重量%を含有するフライアッシュパルーン（小野田セメント社製、商品名「マイクロセルズSL75」）300gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例1と同様にして部分光重合増粘組成物を得た。得られた部分光重合増粘組成物の転化率は4.1%、粘度は2300cpsであった。以下の工程は実施例1と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートの残存モノマーは0.1%未満であり、ゲル分率は85%であった。

【0072】（実施例14）ガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径 $40\mu\text{m}$ であり、且つ、 SiO_2 約75重量%及び Al_2O_3 約15重量%を含有するシラスパルーン（イチジ化成社製、商品名「ウインライトSC-50」）200gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例2と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例2と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0073】（実施例15）疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径 $2.4\mu\text{m}$ であり、且つ、 SiO_2 約48重量%及び Al_2O_3 約40重量%を含有するアルミノシリケート系微粒子（水沢化学工業社製、商品名「シルトンAMT25」）100gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例3と同様にして光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0074】（実施例16）セピオライト系繊維100gの代わりに、ガラスビーズ（東芝パロティーニ社製、商品名「EGB731」、平均粒子径： $25\mu\text{m}$ ）1000gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例1と同様にして部分光重合増粘組成物を得た。以下の工程は実施例1と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートの残存モノマーは0.1%、ゲル分率は84%であった。

【0075】（実施例17）ガラス繊維100gの代わりに、シリカビーズ（洞海化学社製、商品名「M. S. GEL D-50-0A」、平均粒子径： $50\mu\text{m}$ ）1000gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例2と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例2と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0076】（実施例18）疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、表面を疎水化処理したガラスビーズ（東芝パロティーニ社製、商品名「EGB731N」、平均粒子径： $20\mu\text{m}$ ）1000gをフィラーと

して用いたこと以外は、実施例3と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0077】（実施例19）疎水化処理されたガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径 $60\mu\text{m}$ の中空ガラス微粒子（旭硝子社製、商品名「セルスターZ-27」、比重0.27）の表面をポリジメチルシロキサン処理したもの50gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例3と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0078】（比較例1）繊維状フィラーを含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。得られた難燃性光重合性組成物の転化率は5.1%、粘度は4100cpsであった。この難燃性光重合性組成物を用いて実施例1と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0079】（比較例2）「ライトエステルPA」を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして光重合性組成物を得た。このようにして得られた組成物の転化率は4.1%であり、そして粘度は2300cpsであった。この組成物を用いて実施例1と同様にして粘着シートを得た。

【0080】上記実施例1～19及び比較例1～2で得られた難燃性粘着テープの難燃性、剪断強度及びT剥離強度について、以下に示す方法により測定した。測定結果は表1に示す。

【0081】＜剪断強度＞図2に示すように、幅20mm×長さ20mmの上記粘着シート2aの粘着面を、プライマー表面処理したポリカーボネート板3（幅25mm×長さ10mm×厚み2mm）に貼り合わせ、24時間室温にて放置して試験片を作成し、この試験片を用いて剪断強度を測定した。引張速度は、50mm/分で行った。

【0082】＜T剥離強度＞図3に示すように、幅20mm×長さ70mmの上記粘着シート2aの両面に、プライマー表面処理した厚み $300\mu\text{m}$ のアルミ箔4を貼り付け、室温で24時間放置して試験片を作成し、この試験片を用いてT剥離強度を測定した。引張速度は、200mm/分で行った。

【0083】＜難燃性＞難燃性の評価は、JIS D 1201に準拠して燃焼性の区分を行った。

【0084】

【表1】

		剪断強度 (kgf/cm ²)	T剥離強度 (kgf/20mm)	難燃性 燃焼区分
実 施 例	1	17.9	10.8	自消性
	2	19.0	11.8	自消性
	3	19.9	12.4	自消性
	4	23.5	9.3	自消性
	5	17.8	9.6	自消性
	6	17.2	11.4	自消性
	7	20.5	9.9	自消性
	8	21.0	9.7	自消性
	9	20.4	12.3	自消性
	10	16.8	8.7	自消性
	11	17.1	7.7	自消性
	12	16.3	8.7	自消性
	13	19.0	10.5	自消性
	14	18.1	7.0	自消性
	15	16.9	10.0	自消性
	16	18.5	14.9	自消性
	17	19.2	9.2	自消性
	18	19.8	9.5	自消性
	19	20.2	9.1	自消性
比 較 例	1	15.8	6.9	自消性
	2	16.5	6.8	易燃性

【0085】（実施例20）冷却管、温度計及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート200g、n-ブチルアクリレート700g、N-ビニルピロリドン100g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2g、n-ドデカンチオール2g及び酢酸エチル900gを仕込み、窒素ガス雰囲気下で、還流するまで昇温し、20分間保持した後、ベンジルペルオキシド1gを酢酸エチル100gに溶解した溶液を滴下し、4時間反応させた。その後、ベンジルペルオキシド1gを酢酸エチル100gに溶解した溶液を滴下し、さらに3時間反応させた。次いで、トルエン400gを攪拌混合して、粘度12000cpsの粘着剤溶液（A）を得た。固形分は39.5重量%であった。

【0086】この粘着剤溶液（A）100gにイソシアネート系硬化剤（日本ポリウレタン社製、商品名：コロネート155E）を4.0g加え、十分混合した後、脱泡し、離型処理したPETフィルム1上に塗工し、厚み40μmの粘着剤層を形成した。その後、上記粘着剤層を直ちに実施例1で得られた難燃性粘着シート的一方の面に、ホットラミネートし、図4で示されるような難燃性粘着シートを得た。

【0087】（比較例3）実施例1で得られた難燃性粘

着シートの代わりに、比較例1で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして難燃性粘着シートを得た。尚、得られた難燃性粘着シートの性能を評価するための試験片は、図6に示すように、比較例1で得られた難燃性粘着シート2bの一方の粘着面に、軟質塩化ビニル樹脂6をラミネートし、難燃性粘着シート2bの他方の粘着面に、ポリカーボネート板3を貼り合わせて作成された。

【0088】（実施例21）実施例1で得られた難燃性粘着シートの代わりに、実施例4で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして粘着剤を塗工して難燃性粘着シートを得た。

【0089】（実施例22）実施例1で得られた難燃性粘着シートの代わりに、実施例7で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして難燃性粘着シートに粘着剤層をホットラミネートし、難燃性粘着シートを得た。

【0090】（実施例23）実施例1で得られた難燃性粘着シートの代わりに、実施例10で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして粘着剤層をラミネートし、難燃性粘着テープを得た。

【0091】（実施例24）実施例1で得られた難燃性

粘着シートの代わりに、実施例12で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして粘着剤層をラミネートして難燃性粘着シートを得た。

【0092】(実施例25) 実施例1で得られた難燃性粘着シートの代わりに、実施例13で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして粘着剤層をラミネートして難燃性粘着シートを得た。

【0093】(実施例26) 実施例1で得られた難燃性粘着シートの代わりに、実施例16で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして粘着剤層をラミネートして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートについて、実施例20と同様にして難燃性、剪断強度及びT剥離強度を測定した。

【0094】(実施例27) 実施例1で得られた難燃性粘着シートの代わりに、実施例19で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例20と同様にして粘着剤層をラミネートして難燃性粘着シートを得た。

【0095】実施例20～27で得られた難燃性粘着性テープについて、以下に示す如く、実施例1で行った試験法を一部変更して難燃性、剪断強度及びT剥離強度を測定した。測定結果は表2に示す。

【0096】<剪断強度>図5に示すように、軟質塩化ビニル樹脂板6(ショアD硬度50、幅25mm×長さ100mm×厚さ5mm)に、実施例4で得られた幅20mm×長さ20mmの粘着性シートの粘着剤層5a側の面を貼付し、難燃性粘着シート2a側の面を、プライマー処理したポリカーボネート板3(幅25mm×長さ100mm×厚さ2mm)に貼り合わせて80℃で1週間にわたって熱老化させて試験片を作成し、この試験片を用いて剪断強度を測定した。引張速度は、50mm/分で行った。

【0097】(実施例28) 冷却管、温度計及び攪拌器を備えたセパラブルフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート900g、アクリル酸100g、n-ドデカンチオール0.2g及び酢酸エチル900gを仕込み、窒素ガス雰囲気下で、還流するまで昇温し、20分間保持した後、ベンジルペルオキシド1gを酢酸エチル100gに溶解した溶液を滴下し、4時間反応させた。その後、ベンジルペルオキシド1gを酢酸エチル100gに溶解した溶液を滴下し、更に3時間反応させた。次いで、トルエン400gを攪拌混合して、粘度12000cpsの粘着剤溶液(B)を得た。固形分は36.4重量%であった。

【0098】この粘着剤溶液(B)100gに、ヘキサメチレンジエチレンウレア(相互薬工社製、商品名)0.2gを加え、十分混合攪拌した後、脱泡し、離型処理したPETフィルム上に塗工し、厚み40μmの粘着剤層を形成した。その後、直ちに実施例7で得られた難燃性粘着シートの両面に粘着剤層をホットラミネートし、図8で示されるような難燃性粘着シートを得た。

【0099】(実施例29) 2-エチルヘキシルアクリレート950g、アクリル酸50g、n-ドデカンチオール0.2g及び酢酸エチル900gを用いて実施例28と同様の方法により粘度8900cps、固形分38重量%の粘着剤溶液(C)を得た。この粘着剤溶液

(C)を用いて厚み40μmの粘着剤層を形成した。その後、この粘着剤層を実施例7で得られた難燃性粘着シートの両面にラミネートし、難燃性粘着シートを得た。

【0100】(比較例4) 実施例7で得られた難燃性粘着シートの代わりに、比較例1で得られた難燃性粘着シートを用いたこと以外は、実施例28と同様にして難燃性粘着シートを得た。

【0101】実施例28～29及び比較例4で得られた難燃性粘着性テープについて、以下に示す如く、一部方法を変更して難燃性、剪断強度及びT剥離強度を測定した。

【0102】<剪断強度>図9に示すように、幅20mm×長さ20mmの実施例9で得られた難燃性粘着性シートの両面に、ステンレス板7(幅50mm×長さ125mm×厚み1mm)を貼り合わせて90℃で24時間にわたって熱老化させて試験片を作成し、この試験片を用いて剪断強度を測定した。引張速度は、50mm/分で行った。

【0103】<T剥離強度>図10に示すように、幅20mm×長さ70mmの実施例9で得られた難燃性粘着シートの両面に、厚み300μmのアルミ箔4を貼り付け、90℃で24時間にわたって熱老化させて試験片を作成し、この試験片を用いてT剥離強度を測定した。引張速度は、200mm/分で行った。

【0104】(実施例30) セピオライト系繊維100gの代わりに、平均粒子径が5μmであり、且つ、屈折率が1.49であるポリメチルメタクリレート架橋体微粒子(積水化成工業社製、商品名「テクポリマーMBX-5」)100gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例1と同様にして部分光重合増粘組成物を得た。得られた部分光重合増粘組成物の転化率は4.9%、粘度は2900cpsであった。以下の工程は実施例1と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートの残存モノマーは0.1%未満であり、ゲル分率は85%であった。得られた難燃性粘着シートについて、実施例1と同様にして難燃性、剪断強度及びT剥離強度を測定した。更に、目視にて透明性を評価した。

【0105】(実施例31) 疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径が50μmであり、且つ、屈折率が1.50であるシリカ微粒子(洞海化学社製、商品名「M. S. GEL D-50-0A」)1000gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例2と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートについて、実施例1と同様にして難燃性、剪断

強度及びT剥離強度を測定した。更に、目視にて透明性を評価した。

【0106】(実施例32)疎水化処理したガラス繊維100gの代わりに、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ であり、且つ、屈折率が1.48であるポリエチルアクリレート架橋体微粒子(積水化成工業社製、商品名「テクポリマーEAX-15」)200gをフィラーとして用いたこと以外は、実施例3と同様にして難燃性光重合性組成物を得た。以下の工程は実施例3と同様にして難燃性粘着シートを得た。得られた難燃性粘着シートについて、実施例1と同様にして難燃性、剪断強度及びT剥離強度を測定した。更に、目視にて透明性を評価した。

【0107】(実施例33)実施例31で得られた難燃性粘着シートの両方の表面をプライマー処理し、比較例1で得られた厚さ $100\mu\text{m}$ の難燃性粘着シートを各々

転写して表面粘着層を有する難燃性両面粘着シートを得た。得られた難燃性両面粘着シートをガラス板(幅 25mm ×長さ 100mm)に貼り合わせて剪断強度を測定した。又、ガラス板を両面に貼り合わせて透明性を目視にて確認したところ、得られた難燃性両面粘着性シートは透明性があった。

【0108】上記実施例30～33で得られた難燃性粘着性テープについて、実施例1で行った難燃性、剪断強度及びT剥離強度の各試験に加えて、透明性の評価を目視試験で行い、透明で背後の物品が透視できるものに○、透視不能のものに×の2段階で評価し、表2に併せて示した。

【0109】

【表2】

		剪断強度 (kgf/cm ²)	T剥離強度 (kgf/20mm)	難燃性 燃焼区分	透明性
実 施 例	20	10.0	—	自消性	—
	21	11.0	—	自消性	—
	22	8.7	—	自消性	—
	23	9.1	—	自消性	—
	24	9.8	—	自消性	—
	25	10.1	—	自消性	—
	26	7.2	—	自消性	—
	27	11.9	—	自消性	—
	28	15.5	10.0	自消性	—
	29	14.2	11.3	自消性	—
	30	21.0	9.7	自消性	○
	31	19.6	9.5	自消性	○
	32	19.4	12.2	自消性	○
	33	17.1	8.0	自消性	○
比 較 例	3	1.2	—	自消性	—
	4	6.3	3.1	自消性	—

【0110】(実施例34)2-エチルヘキシルアクリレート400g、イソノニルアクリレート500g、N-ビニルピロリドン50g、脂環式エポキシアクリレート(ダイセルヒュルス社製、商品名「サイクロマーA-200」)50g及び親水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「アエロジル200」)40gを、デイスパーで4時間にわたって1000rpmで攪拌混合し、粘稠な液体を得た。これにポリエチレン微粒子(住友精化社製、商品名「フローセンUF4」、平均粒子径: $25\mu\text{m}$)200g及びビルガキュア184を0.3gを加え、均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスをパージし、溶存する酸素を除去した。以下の工程は実施例1と同様にして、厚さ約1mmの難燃性粘着シートを得た。

【0111】実施例20で得られた粘着剤溶液(A)100gに不均化ロジンエステル(荒川化学社製、商品名「スーパーエステルA-115」)10.0g配合し、溶解した後、架橋剤としてコロネートL55E(商品名)を1.5g混合攪拌して粘着剤を調製し、離型処理したPETフィルム上に塗工し、乾燥して粘着剤層を作製し、直ちに、上記難燃性粘着シートの両面にホットラミネートして難燃性両面粘着テープを得た。得られた難燃性両面粘着テープについて、難燃性及び以下の方法により 180° 剥離強度を測定した。

【0112】 $<180^\circ$ 剥離強度>得られた難燃性両面粘着テープの片方の面に、コロナ放電処理を施したPETフィルム(厚み $38\mu\text{m}$)をバックフィルムとし

て貼付し、片面粘着テープとした。被着体として、ポリプロピレン（PP）板（幅50mm×長さ125mm×厚み1mm）に、JIS Z 0237の180°引きはがし法に準じて貼付し、180°剥離強度を測定した。

【0113】（比較例5）アクリロイロキシメチル（ジメチル）ホスフェート及びポリエチレン微粒子を用いなかったこと以外は、実施例34と同様にして粘着テープを得た。得られた粘着テープについて、実施例34と同様の方法により難燃性及び180°剥離強度を測定した。

【0114】上記実施例34および比較例5の難燃性及び180°剥離強度の測定結果を以下の表3に示す。

【0115】

【表3】

	180°剥離強度 (kgf/20mm)	難燃性 (燃焼区分)
実施例34	11.0	自消性
比較例5	2.5	易燃性

【0116】

【発明の効果】本発明の難燃性光重合性組成物は、叙上の如く構成されているので、高い難燃性が長期安定して保持され、且つ、剪断強度および剥離強度などの接着強度に優れた難燃性粘着テープを得ることができ、この難燃性粘着テープを用いることにより構造物などの接合作業を簡便に行うことができる。本発明によればまた、透明性に優れた難燃性粘着テープを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において、難燃性粘着シートを作製す

る際の、難燃性粘着シート及びPETフィルムの構成を示す断面図である。

【図2】実施例1で得られた難燃性粘着シートの剪断強度を測定する際に用いられる試験片の断面図である。

【図3】実施例1で得られた難燃性粘着シートのT剥離強度を測定する際に用いられる試験片の断面図である。

【図4】実施例4において、難燃性粘着シートを作製する際の、粘着シート、粘着剤層及びPETフィルムの構成を示す断面図である。

【図5】実施例4で得られた難燃性粘着シートの剪断強度を測定する際に用いられる試験片の断面図である。

【図6】比較例4において、剪断強度を測定する際に用いられる、試験片の断面図である。

【図7】比較例5において、剪断強度を測定する際に用いられる、試験片の断面図である。

【図8】実施例35において、粘着性シートを得る際の、接着性シート、粘着剤層およびPETフィルムの構成を示す断面図である。

【図9】実施例35において、剪断強度を測定する際に用いられる、試験片の断面図である。

【図10】実施例35において、T剥離強度を測定する際に用いられる、試験片の断面図である。

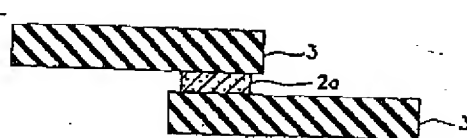
【符号の説明】

- 1, 1' PETフィルム
- 2a, 2b, 2c 接着性シート
- 3 ポリカーボネート板
- 4 アルミ箔
- 5a, 5b 粘着剤層
- 6 軟質塩化ビニル樹脂板
- 7 ステンレス板

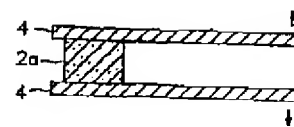
【図1】



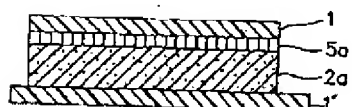
【図2】



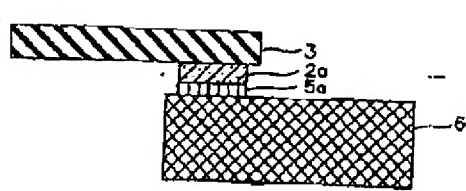
【図3】



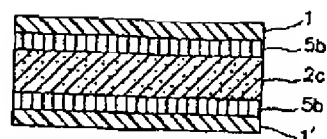
【図4】



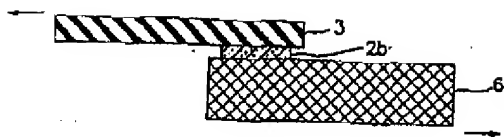
【図5】



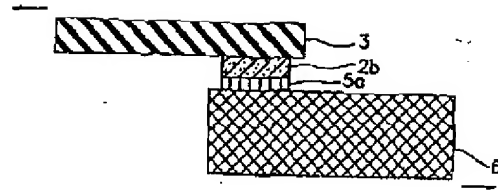
【図8】



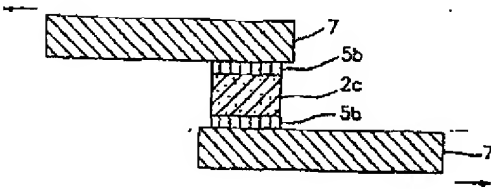
【図6】



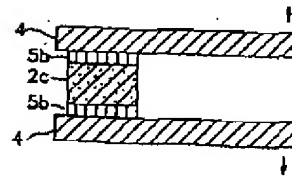
【図7】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J K F		C 0 9 J 7/02	J K F
	J K K			J K K
	J K Z			J K Z
133/06	J D E		133/06	J D E
143/02	J D F		143/02	J D F
// C 0 8 F 220/06	M L U	7824-4 J	C 0 8 F 220/06	M L U
220/10	M M B		220/10	M M B
	M M E			M M E
230/02	M N S		230/02	M N S